

2. Письмак В.Н. Определение параметров низкотемпературного электролиза алюминия/ В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, А.Ю. Николаев// Материалы XI региональной научно-практической конференции «Алюминий Урала-2006». Краснотурьинск. 2006. С.95-96.

3. Патент SU 1804449 АЗ Способ получения электролита для электролиза глинозема/ Логинова И.В. и др.; опубл. 20.07.93, Бюл. № 20.

4. Ветюков М.М. Электрометаллургия алюминия и магния/ М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. М.: Metallurgy, 1987. 320 с.

УДК 669.71

### **Электропроводность низкоплавких электролитов $KCl-ZrCl_4$ и $CsCl-ZrCl_4$**

А.Б. Салюлев, А.М. Потапов

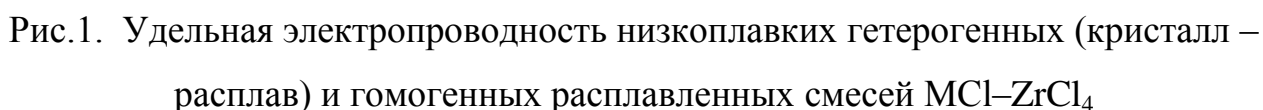
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург

Надёжные сведения о физико-химических свойствах низкоплавких солевых композиций, содержащих  $ZrCl_4$ , необходимы для разработки новых и совершенствования действующих технологических процессов получения чистого и особо чистого циркония [1].

Нами впервые измерена электропроводность низкоплавких солевых композиций  $KCl-ZrCl_4$  и  $CsCl-ZrCl_4$ , содержащих 65–72 и 66–75 мол.%  $ZrCl_4$ , соответственно, в интервалах температур 210–440 и 275–460 °С. Указанные расплавы, по составу близкие к эвтектическим, с давлением насыщенных паров ниже атмосферного имеют преимущества для практического использования по сравнению с остальными высококонцентрированными расплавленными смесями  $MCl-ZrCl_4$  ( $M = K, Cs$ ), обладающими повышенным давлением паров (до нескольких десятков атмосфер) даже вблизи температур ликвидуса [1]. Легкоплавкие расплавленные смеси тетраоксида циркония с хлоридами

Для измерений их электропроводности мы использовали герметичные кварцевые капиллярные ячейки специального типа [3] с вольфрамовыми электродами. Отгонка легколетучего  $ZrCl_4$  из расплава была практически полностью исключена, что обеспечивалось уплотнением ячеек «спаем» кварц–вольфрам. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1 в сопоставлении с известными из литературы [2].



Верхние прямолинейные участки политерм соответствуют гомогенным расплавам. Их электропроводность в исследованных нами системах находится в пределах от 0,1 до 0,35 См/см, линейно возрастающая с повышением температуры (рис. 1) и концентрации KCl или CsCl (рис. 2). Те же тенденции (но менее чётко выраженные) были обнаружены ранее [2] для расплавов в системах NaCl–ZrCl<sub>4</sub> и NaCl+KCl(1:1)–ZrCl<sub>4</sub>. Американские исследователи [2] использовали ячейки с малой константой, 3–4 см<sup>-1</sup> (у нас 65÷27 см<sup>-1</sup>), что могло отразиться на точности их измерений.

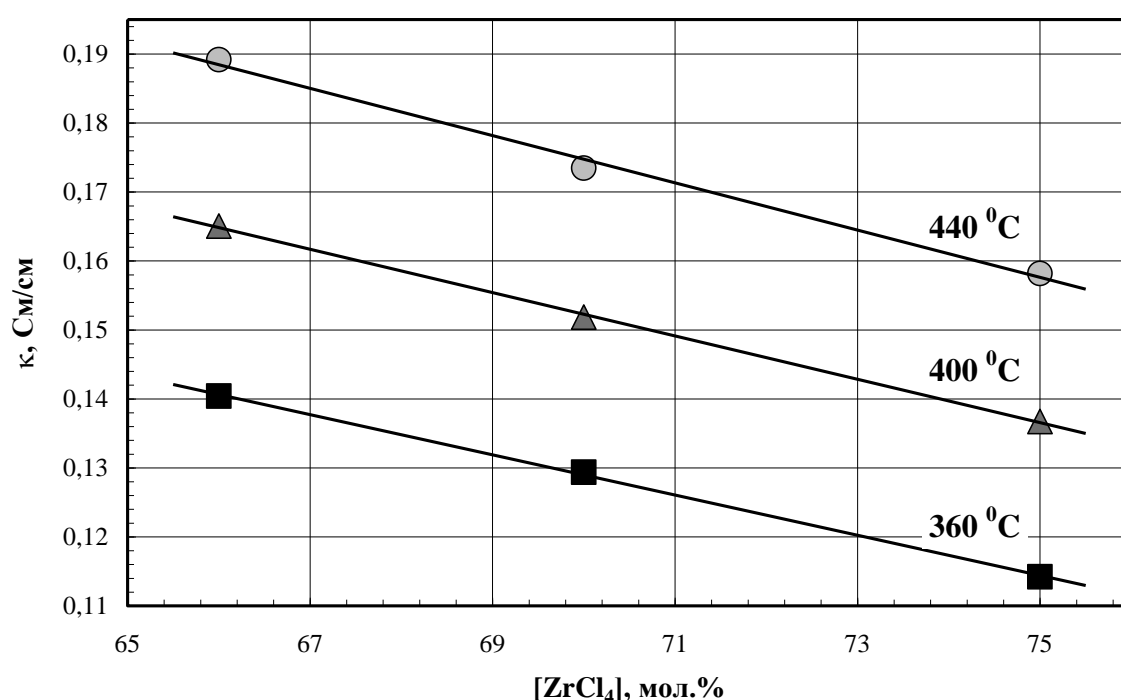


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности расплавленных смесей CsCl–ZrCl<sub>4</sub>

При сопоставимых температурах и концентрациях ZrCl<sub>4</sub> электропроводность расплавов закономерно понижается при замене соли-растворителя в ряду NaCl > NaCl–KCl > KCl > CsCl (рис. 1) по мере замещения катионов Na<sup>+</sup> на более крупные и менее подвижные катионы K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> и упрочнения комплексных анионных группировок Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub><sup>-</sup> [4, 5] в высококонцентрированных по тетрагидриду циркония расплавленных смесях.

При повышении концентрации  $ZrCl_4$  положительный наклон политерма электропроводности во всех изученных расплавленных системах понижается (рис. 1). Интересно отметить, что при достижении концентрации 100 % молекулярный плохо проводящий расплав индивидуального тетрахлорида циркония, существующего только под высоким (22–58 атм [1]) давлением собственных насыщенных паров, имеет отрицательный температурный коэффициент электропроводности [6].

#### Литература

1. Металлургия циркония и гафния / Под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: Металлургия, 1979.
2. Howell L.J., Kellogg H.H. // Trans. Metal. Soc. AIME. 1959. Vol. 215. P. 143.
3. Салюлев А.Б., Хохлов В.А., Редькин А.А. // Расплавы. 2014. № 4. С. 35.
4. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981.
5. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. // Расплавы. 2012. № 5. С. 53.
6. Салюлев А.Б., Редькин А.А. // Расплавы. 1996. № 3. С. 20.